

МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ РАЗНООБРАЗИЕ НОВОАФОНСКОЙ ПЕЩЕРЫ (РЕСПУБЛИКА АБХАЗИЯ)

Червяцова О.Я.¹, Потапов С.С.², Паршина Н.В.², Дбар Р.С.³

¹ФГБУ Государственный заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы, kittary@yandex.ru

²Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, s_almazov@74.ru

³Институт экологии АНА, г. Сухум, Республика Абхазия

Целью настоящей публикации является предварительная инвентаризация минеральных видов, обнаруженных авторами в процессе исследования Новоафонской пещеры (Республика Абхазия) в период с 2016 по 2018 гг. Диагностика минерального состава всех образцов и проб основана на расшифровке рентгенограмм (дифрактометр ДРОН-2.0, CuK_α -излучение, лаборатория Института минералогии УрО РАН, операторы П.В. Хворов и Е.Д. Зенович). Микроскопическое изучение и визуализация строения образцов выполнена на электронном микроскопе TESCAN Vega 3 (Институт проблем сверхпластичности металлов Уфимского НЦ РАН, аналитик И.И. Мусабиров). Список минеральных видов, обнаруженных в процессе исследования, а также характеристика их форм нахождения, приводится в табл. 1. Для удобства описания, все минеральные виды были систематизированы на следующие генетические группы:

Минералы вмещающих горных пород и остаточные (элювиальные) отложения. Некоторые

минералы, находящиеся во вмещающих породах (известняки К₁b) и виде механической примеси и представляющие интерес как источники химических элементов для вторичного (эпигенного) минералообразования, показаны на рис. 1. Зеленоцветные глинистые включения (рис. 1а), широко распространённые в породах, вмещающих северные залы пещеры, представлены смесью кварца, иллита, оксида железа-кальция (феррита), хлорита и смесью пироксенов – геденбергита и энстатита, а также флогопита. Присутствие пироксенов, скорее всего, связано с наличием в области сноса вулканогенных пород, относящихся к байосскому ярусу верхней юры. Важной особенностью вмещающих пород, влиявшей на процессы как древнего гипогенного-карстового, так и современного минералообразования в пещере, является наличие рассеянных включений пирита (рис. 1б, в). Предполагается, что на этапе сернокислотного спелеогенеза (Sulfuric Acid Speleogenesis – SAS) с наличием сульфидов было связано преобладание

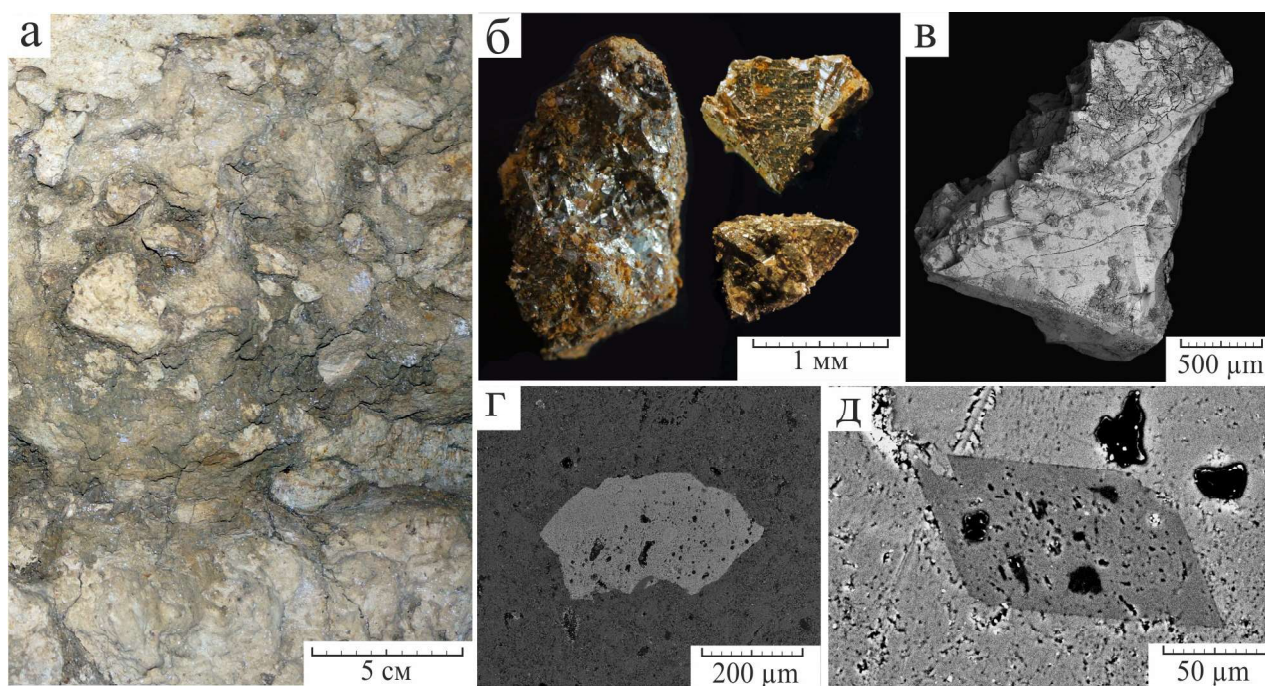


Рис. 1. Некоторые минералы, связанные с вмещающими породами: а) зеленоцветные глинистые включения; б, в) включения пирита в известняках (зал Анакопия); г) включения фосфатов (карбонат-гидроксилапатит); д) включения кристаллов калиевого полевого шпата (ортоклаза)

Таблица 1. Минералы, выявленные авторами при исследованиях пещеры в 2016-2018 гг.

Генетическая группа	Класс	Минерал	Формула	Место нахождения (зал)	Форма нахождения (обнаружения)
1	2	3	4	5	6
Вмещающие породы и остаточные (элювиальные) отложения	Карбонаты	Кальцит	CaCO_3	Все полости	Основной породообразующий минерал известняков
	Оксиды	Кварц	SiO_2	Все полости	В виде включений окатанных зёрен в матрице породы. В составе крустификационных каемок вокруг органических остатков. Кремневые (апохалцедоновые) стяжения желвакообразной, жеодообразной, ветвистой и других форм
		Кристаллит	SiO_2	М	В составе остаточных отложений
		Кремнезём (тетрагональная сингония)	SiO_2	Ан	В составе «зеленоцветных» глиноподобных включений вмещающих известняков зала Анакопия
		Оксид железа-кальция (феррит)	$\text{Ca}_{2.95}\text{Fe}_{14.85}\text{O}_{25}$	Ан	
		Гётит	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	Ан	Включения в известняках. Видимо, появление гётита связано с окислением сульфидов
		Магнетит	FeFe_2O_4	М	Редкие включения во вмещающих известняках. В составе элювиальных отложений Боковой галереи над залом Махаджиров
	Фосфаты	Карбонат-фторпатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4\text{CO}_3)_3\text{F}$	Ан	Микрозернистые включения во вмещающих известняках
	Сульфиды	Пирит	FeS_2	Ан	Рассеянные включения в известняках
	Силикаты	Иллит	$\text{K}_{0.75}(\text{H}_3\text{O})_{0.25}\text{Al}_2(\text{SiAl})\text{O}_{10}((\text{H}_2\text{O})_{0.75}(\text{OH})_{0.25})_2$		В мергелистых слоях вмещающих известняков. Типичный компонент остаточных (элювиальных) отложений
		Мусковит	$\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	М	В составе остаточных отложений. Обнаружен в Боковой галерее над залом Махаджиров
		Вермикулит	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 3.72 \text{H}_2\text{O}$	М	
		Монтмориллонит	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	А	В составе остаточных отложений
		Ортоклаз	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$		Частое включение во вмещающих известняках
		Хлорит	$(\text{Mn,Al})_6(\text{OH})_8(\text{Si,Al})_2$	Ан	В составе «зеленоцветных» глиноподобных включений вмещающих известняков зала Анакопия
		Геденбергит	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	Ан	
		Энстатит	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	Ан	
		Флогопит	$\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{F,OH})_2$	Ан	
		Циркон	ZrSiO_4	Нар	В остаточных отложениях – отдельные дипирамидальные кристаллы до 50 мкм

Генетическая группа	Класс	Минерал	Формула	Место нахождения (зал)	Форма нахождения (обнаружения)
1	2	3	4	5	6
Минеральный парагенезис сернокислотного спелеогенеза SAS	Сульфаты	Гипс	$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	Ан, М, Нар, К, Аю, Ап, Ар	Основной продукт сернокислотного замещения известняка: консолидированные и рыхлые отложения микрокристаллического гипса. «Карманы» и коры замещения
		Ярозит	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Ан, М, Нар, К, Аю, Ап, Ар	Наиболее распространенный продукт сернокислотного разложения глинистых минералов: массивные скопления глиноподобного вещества жёлтого цвета. Индивиды ярозита – мелкие (до 5 мкм) кристаллы псевдокубического и таблитчатого облика, часто расщепленные до сферолитов
		Натроярозит	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	К	В составе продуктов сернокислотного разложения глинистых минералов
		Гидрониоярозит	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Ан	
		Алунит	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Ап, М	В составе продуктов сернокислотного разложения глинистых минералов: гнездовидные включения в глинах. Индивиды – мелкие (0.5-1 мкм) кристаллы псевдокубического облика
		Натроалунит	$\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	К	Белые комочки в составе продуктов сернокислотного разложения глинистых минералов
		Блédит	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$		В составе продуктов сернокислотного расложения глинистых минералов
		Барит	BaSO_4	Ан, М, К	Микрозернистые включения в гипсе замещения
		Sr-барит	BaSrSO_4	К	Агрегаты мелких (5-10 мкм) пластинчатых кристаллов в гипсе замещения
	Фосфаты	Штрэнгит	$\text{FePO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	Ан, М	Землистые массы коричневого и красно-коричневого цвета в составе SAS-отложений (гипса, ярозита и т.д.)
	Оксиды и гидроксиды	Маггемит	$\text{g-Fe}_2\text{O}_3$	Ап	Красное глиноподобное вещество в окружении ярозита и микрокристаллического кварца
		Гематит	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Нар	Одиночные ограненные кристаллы с размерами до 50 мкм
		Кварц	SiO_2		Аутигенный кварц, образованный в условиях пещеры как сопутствующий продукт при сернокислотном разложении глин. Обладит широким размерным (от наноразмерных зерен, до 200 мкм и более) и морфологическим диапазоном
		Гиббсит	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Ап, Нар, М, Ан	Белые пористые массы, сложенные колломорфными зёрнами с размерами в первые микрометры
	Силикаты	Ближе не определенные (рентгеноаморфные) силикаты кальция, железа, марганца. Новообразованные рентгеноаморфные алюмосиликаты			В составе продуктов сернокислотного разложения глинистых минералов
Отложения современной эпигенной стадии эволюции пещеры	Карбонаты	Кальцит	CaCO_3	Все полости	Основной минерал, слагающий современные карбонатные спелеотемы
		Арагонит	CaCO_3	К, Аю, Ап, С	Игольчатые кристаллы в составе антодитов (каменных цветов), кристаллитов и других спелеотем
		Гидромагнетит	$\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$	Аю	В виде белых присыпок на кальцит-арагонитовых антодитах и кораллитах. Индивиды – пластинчатые кристаллы 5-10 мкм
		Гидрогематит (?)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$	Аю	Предполагается на основе морфологии и элементного состава. Красные мучнистые присыпки
		Манганотихит	$\text{Na}_5\text{Mn}^{2+}_2(\text{CO}_3)_4(\text{SO}_4)$	Нар	В составе чёрных железо-марганцевых отложений из озера Безымянное
	Фосфаты	Карбонат-гидроксилатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{CO}_3(\text{OH})$	Сп	В минеральных отложениях, связанных с диагенезом фосфорорганических остатков: гуано летучих мышей
	Сульфаты	Барит	BaSO_4	Аю, К	Микрокристаллы на антодитах, кораллитах и других спелеотемах испарительно-капиллярного генезиса. Внутри субаквальных железомарганцевых отложений
		Гипс	$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	Ан, М, Нар, К, Аю, Апх, Ар	Кристаллы, коры, агрегаты, «антолиты» (каменные цветы) и т.д.
	Оксиды и гидроксиды	Халцедон/опал (?)	$\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$	Аю	Предполагается по морфологии и элементному составу. Микроглобулярные обрастания на арагонитовых иглах
		Превдурит	$\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$	Нар	В составе чёрных железо-марганцевых отложений из озера Безымянное
		Гидроксиды или оксигидроксиды железа-марганца	Минералогический состав не установлен (рентгеноаморфны)		В составе чёрных железо-марганцевых отложений, типичных для субаквальной обстановки постоянных и временных озёр пещеры
Техногенные отложения	Карбонаты	Кальцит	CaCO_3	ТТ, ДТ	Современные спелеотемы (коры, сталактиты, драпировки, гуры, пизолиты), растущие в транспортном и дренажном тоннелях
	Оксиды	Магнетит	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$	Ап	Железистые сталактиты, формирующиеся на металлических конструкциях
	Сульфаты	Тенардит	Na_2SO_4	ЖД	Белые волокнистые образования на бетоне транспортного тоннеля

Залы: Ан. – Анакопия, М – Махаджиров, Нар – Нартаа, К – Кораллитовая галерея, Аю – Аюхаа, Апх – Апхиарца, Ап – Апсны, Ар – система Арсена, ТТ – транспортный тоннель, ДТ – дренажный тоннель

в составе ассоциации, связанной с кислотным разложением глин, железосодержащего ярозита вместо более распространенного для SAS-пещер алунита. В современных условиях с окислением рассеянного пирита может быть связана некоторая сульфатная минерализация – рост антолитов (каменных цветов), формирование гипсовых корок и т.д.

Также важной особенностью является наличие во вмещающих породах зёрен фосфатов (рис. 1г), дающее предпосылки к развитию в пещере вторичной фосфатной минерализации без присутствия зоогенных фосфорорганических веществ (гуано, костного детрита и т.д.). Также стоит отметить наличие во вмещающих породах включений эвгедральных кристаллов калиевого полевого шпата (ортоклаза). В современных условиях пещеры полевые шпаты относительно устойчивы, что позволяет им накапливаться в элювиальных отложениях при освождении из известняков. Однако на этапе SAS они могли являться дополнительным источником калия, входящего в структуру минералов группы алунита.

Минеральные парагенезисы стадии сернокислотного спелеогенеза (SAS). Это специфическая минеральная ассоциация, связанная с воздействием серной кислоты на вмещающие породы и глинистые минералы. Эти процессы имели место на определенном этапе гипогенно-карстовой стадии эволюции пещеры, когда в пещере разгружались глубинные H_2S воды, которые значительно отразились на её морфологии и минеральном разнообразии. Минеральная ассоциация, связанная с SAS-стадией, детально описана в предыдущих статьях авторов [Червяцова и др., 2018]. В настоящее время нами выявлены основные минералы (вторичный гипс замещения, барит, аутигенный эвгедральный микрокристаллический кварц, ярозит, алунит, гиббсит), входящие в типоморфную ассоциацию для классических полостей сернокислотного растворения [Polyak, Provencio, 2001]. В дополнение к опубликованному ранее материалу, следуют отметить расширение списка минералов супергруппы алунита – находки натроярозита, гидрониоярозита, натроалунита. Кроме того, в южных залах пещеры был диагностирован фосфат железа – штрэнгит. Диапазон кислотности среды для кристаллизации этого минерала смещен в кислую сторону (pH от 2.5 до 6.0), кроме того ему необходимы сильно окислительные условия [Figueira et al., 2019], что соответствует обстановке SAS. Кроме того, этот минерал был найден внутри гипсовых кор сернокислотного метасоматического замещения известняка, что опять же аргументирует его приуроченность к этапу SAS. Наиболее вероятным источником фосфора

для штрэнгита являлись микрозернистые включения фосфатов из вмещающих пород, а источником железа – включения сульфидов.

Минералы отложений современной эпигенной стадии. Для современного карбонатного минералообразования выделяются две антогонизирующие обстановки. Первая и наиболее распространенная обстановка связана с проникновением в полости инфльтрационных вод и кристаллизации кальцита на газодинамическом барьере – за счет насыщения при дегазации CO_2 (рис. 2а, б). С этим процессом (как и в большинстве других пещер карбонатного карста) связано формирование кальцитовых спелеотем, обладающих широким размерным и морфологическим разнообразием (коры, сталактиты, сталагмиты, драпировки, гуры, пизолиты, кристаллические обрамления ванночек и т.д.) Особенностью Новоафонской пещеры являются высокие скорости кристаллизации кальцита, до 1 мм в год [Тинтилозов, 1983].

Наиболее интересная в плане минералогического разнообразия обстановка формируется на сухих проветриваемых участках пещеры (верхняя часть зала Нартаа, Кораллитовая галерея, залы Аюхаа и Апхиарца), где имеются условия для медленного испарительного насыщения плёночных и капиллярных растворов. В этих условиях преобладающим типом спелеотем становятся кораллиты и антодиты (рис. 2в, г). Испарительное насыщение способствует концентрированию в растворах магния, ингибирующего кристаллизацию кальцита и способствующего появлению арагонита (рис. 3д). За счёт дальнейшего испарительного насыщения на кристаллах арагонита также появляется оксидно-кремниевая минерализация, по микроглобулярной структуре которой можно предположить опал или халцедон (рис. 3е). В этих же условиях на поверхности арагонитовых игл часто появляется ярко-красная присыпка (рис. 3ж, показано стрелкой), состоящая из коллоидных зёрен оксидов железа размерами менее 1 мкм, для которых по морфологии предполагается гидрогематит (рис. 3з). При возобновлении водопритока на арагонитовые иглы иногда нарастает кальцит, образуя цветкоподобные агрегаты – антодиты (рис. 3и). В наиболее сухих условиях (локально, в зале Аюхаа) испарительное концентрирование капиллярных растворов приводит к кристаллизации гидромагнезита (рис. 3к, л) и барита (рис. 3м).

В зале Спелеологов имеются старые залежи гуано летучих мышей, что вызвало проявление современной фосфатной минерализации. Специально она нами не изучалась. Изучение единичной пробы вторичной корки со стены пещеры над скоплением гуано (рис. 3н)

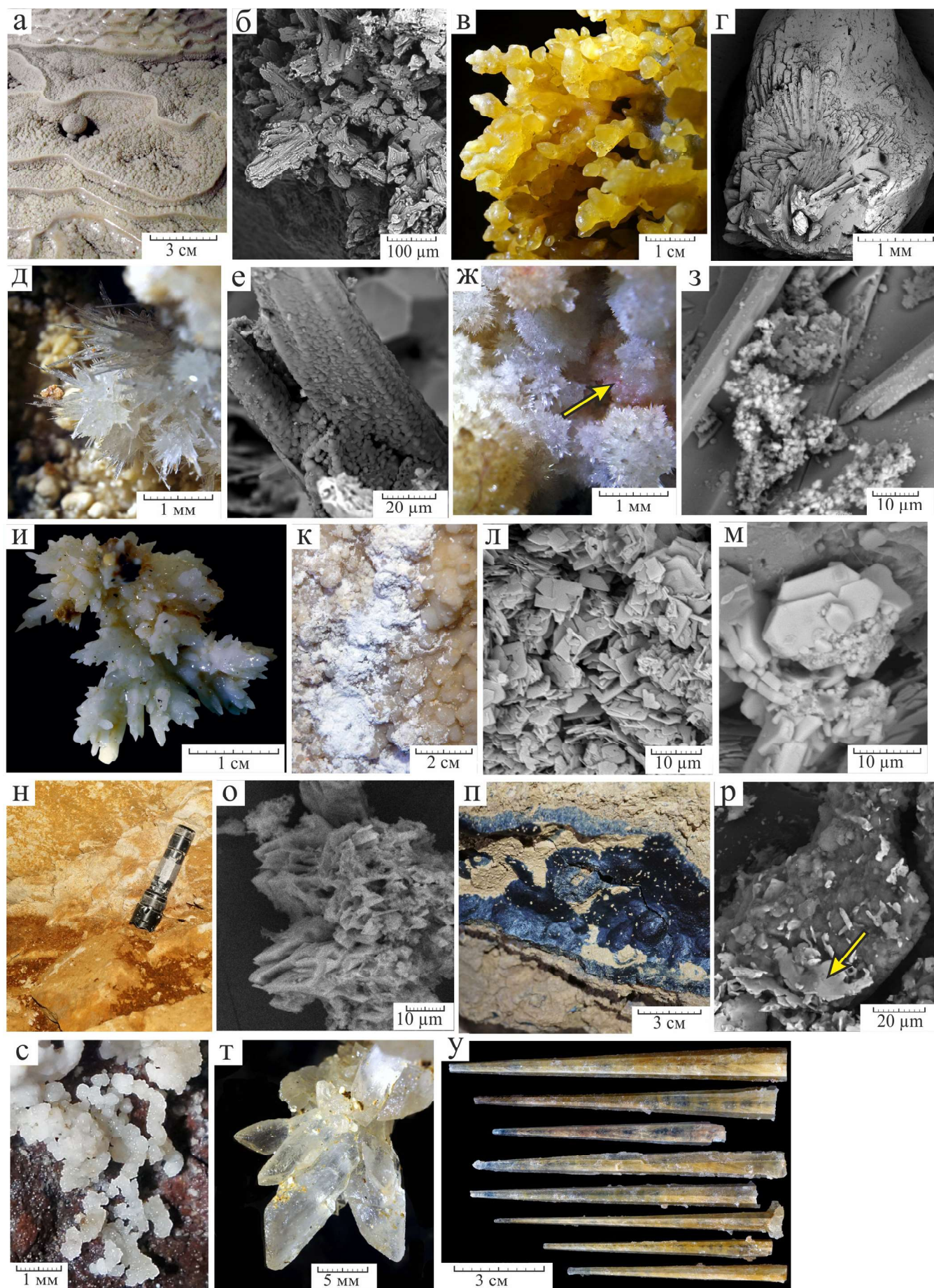


Рис. 2. Некоторые минеральные проявления современной эпигенной стадии эволюции пещеры (описания в тексте)

с помощью СЭМ и ЭДС показало наличие кристаллов фосфата кальция (рис. 3о), по элементному составу соответствующего карбонат-гидроксилапатиту. В субаквальной обстановке пещерных озёр, питающихся фреатическими водами (включая зону паводкового подтопления), распространены чёрные отложения с металлическим блеском (рис. 3п). По данным исследования методом СЭМ и ЭДС образца, отобранного из озера Безымянное в зале Нартаа, было установлено, что основное вещество сложено гидроксидами и/или оксигидроксидами марганца и железа. Вещество имеет микроглобулярную структуру и содержит биоплёнки и микробные маты, вероятно, связанные с марганец-окисляющими бактериями. Видимо, основное вещество является рентгеноаморфным, поскольку при изучении методом рентгеновской дифракции в образце установлены только кварц, иллит, псевдорутит и манганотихит [Червяцова и др., 2018б]. В отложениях подобного типа, найденных в трещинных полостях под Кораллитовой галереей, также были обнаружены пластинчатые кристаллы барита (рис. 3р, показано стрелкой).

Современные проявления гипсовой минерализации включают различные мелко- и крупнокристаллические формы (рис. 2с, т, в), формирующиеся как субаэральных условиях, так и в обстановке рыхлого суглинистого заполнителя. Основным источником сульфата кальция для них является переотложение из хорошо сохранившегося во многих местах микрокристаллического «гипса замещения», связанного с SAS-стадией. Дополнительным источником формирования гипса может также являться локальное окисление зёрен сульфидов, имеющихся во вмещающих породах.

Минералы техногенных отложений. В процессе подготовки пещеры к эксплуатации в качестве экскурсионного объекта в неё было занесено огромное количество чужеродного материала (бетона, металла и т.д.), а также были пробиты искусственные тоннели с бетонной отделкой (таркрет-бетон). Бетон при размывании карстовыми водами формирует техногенные карбонатные (кальцитовые) спелеотемы – сталактиты, сталагмиты, флаги, гуры, кристаллические субаквальные обрамления водных ванн и др. На стальных

конструкциях растут техногенные магнетитовые полые сталактиты. А на поверхности бетона платформы станции метро пещеры формируются пухо- и ватоподобные рыхлые белые агрегаты десятиводного сульфата натрия – мирабилита, быстро дегидратирующегося до безводного сульфата – тенардита. А в составе разрушающегося при образовании современных сульфатных минералов бетона платформы установлен минерал ларнит.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 19-55-40005 Абх_а «Генетические типы карстогенеза прибрежных карбонатных массивов Абхазии».

ЛИТЕРАТУРА

1. Тинтилозов З.К. Новоафонская пещерная система. Тбилиси: Мецниереба, 1983. 151 с.
2. Червяцова О.Я., Потапов С.С., Паршина Н.В., Дбар Р.С. Минеральные парагенезисы гипогенной стадии развития Новоафонской пещеры (Абхазия) // Изучение и использование естественных и искусственных подземных пространств и закарстованных территорий материалы Всероссийской научно-практической конференции. Симферополь, 2018. С. 66-70.
3. Червяцова О.Я., Потапов С.С., Филиппова К.А., Дбар Р.С. Некоторые особенности гидрохимического режима Новоафонской пещеры (Западный Кавказ) в контексте современного минералообразования условий питания карстовых вод // Устойчивое развитие горных территорий. 2018. Т. 10. № 1 (35). С. 77-90.
4. Figueira R.L., Horbe A.M.C., Aragón F.F.H., Gonçalves D.F. Exotic sulphate and phosphate speleothems in caves from eastern Amazonia (Carajás, Brazil): Crystallographic and chemical insights // Journal of South American Earth Sciences. 2019. 90. P. 412-422.
5. Polyak V.J., Provencio P. By-product materials related to $H_2S-H_2SO_4$ influenced speleogenesis of Carlsbad, Lechuguilla, and other caves of the Guadalupe Mountains, New Mexico // Journal of Cave and Karst Studies. 2001. Т. 63. № 1. P. 23-32.